



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 23 L 1/235  
A 61 K 7/46  
A 24 B 3/12  
C 07 C 69/145



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

629 655

(21) Gesuchsnummer: 10450/79

(62) Teilgesuch von: 12134/75

(22) Anmeldungsdatum: 07.10.1975

(30) Priorität(en): 24.07.1975 US 598652  
24.07.1975 US 598654  
24.07.1975 US 598805  
04.08.1975 US 601727

(24) Patent erteilt: 14.05.1982

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 14.05.1982

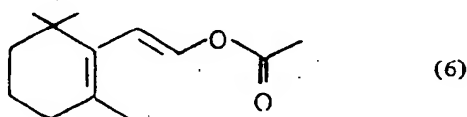
(73) Inhaber:  
International Flavors & Fragrances Inc., New  
York/NY (US)

(72) Erfinder:  
Alan Owen Pittet, Atlantic Highlands/NJ (US)  
Erich Manfred Klaiber, Neptune/NJ (US)  
Manfred Hugo Vock, Locust/NJ (US)  
Edward J. Shuster, Brooklyn/NY (US)  
Joaquin Vinals, Red Bank/NJ (US)  
Anton Van Ouwerkerk, Livingston/NJ (US)  
Bernard J. Chant, Rye/NY (US)  
Arthur L. Liberman, Beechhurst/NY (US)

(74) Vertreter:  
Ritscher & Seifert, Zürich

(54) Verwendung von Iononenolverbindung und Verfahren zur Herstellung der Verbindung.

(57)  $\beta$ -Iononenolester der Formel (6)

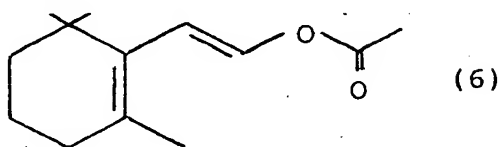


wird als solcher oder in Mischung mit Damascenon, 4-Damascol, Damascol, einem Phenyl-C<sub>6</sub>-keton oder einem Adjuvans als organoleptischer Modifikator verwendet.

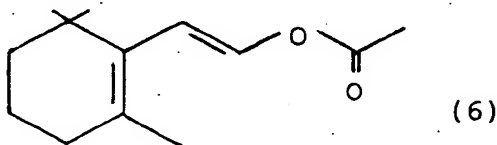
Die Verbindung (6) ist durch Oxidieren von  $\beta$ -Ionon mit Peralkansäure erhältlich.

BEST AVAILABLE COPY

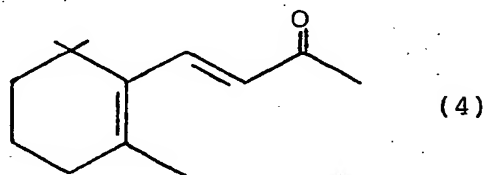
## PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von  $\beta$ -Iononenolester der Formel (6)

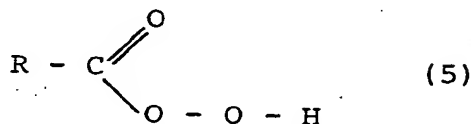
zum Verändern der organoleptischen Eigenschaften von Nahrungs-, Genuss- oder Gebrauchsartikeln.

2. Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Iononenolester der Formel (6)

dadurch gekennzeichnet, dass man  $\beta$ -Ionon der Formel (4)



mit einer Peralkansäure der Formel (5)



in der R das Wasserstoffatom oder die Methyl- oder Ethylgruppe ist, zur Bildung des  $\beta$ -Iononenolesters der Formel (6) oxidiert.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit von Dimethylformamid erfolgt.

4. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Puffers erfolgt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Puffer ein Alkalimetallsalz einer niederen Alkansäure oder ein Alkalimetallcarbonat zusammen mit einer niederen Alkansäure, z. B. Propionsäure, Essigsäure oder Ameisensäure verwendet wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Peralkansäure (5) die Peressigsäure verwendet wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Peralkansäure (5), z. B. Peressigsäure, in geringem molarem Überschuss, z. B. von 10 bis 15%, verwendet wird.

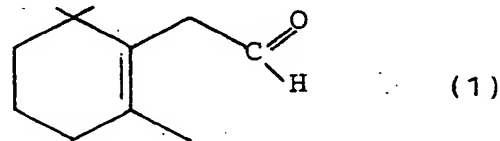
8. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 15 bis 75°C durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan oder Chloroform, durchgeführt wird.

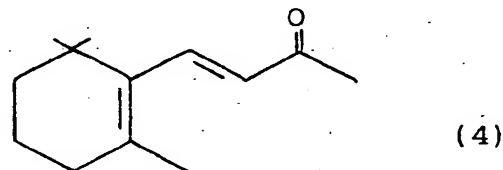
2

Im Patent Nr. 621 928 bzw. den US-PS 3 940 499, 3 959 508 und 4 014 351 sind verschiedene sogenannte organoleptische Modifikatoren, d. h. Mittel zum Verändern der organoleptischen Eigenschaften von Nahrungs-, Genuss- oder Gebrauchsartikeln vorgeschlagen.

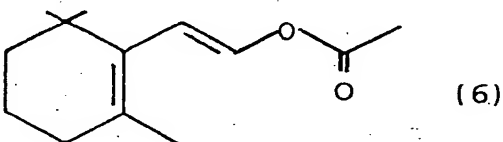
Eine der dort erwähnten Verbindungen, nämlich das sogenannte  $\beta$ -Cyclohomocitral (2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexenyl-acetaldehyd) der Formel (1)



ist durch Oxidation von  $\beta$ -Ionon, d. h. einer Verbindung der Formel (4)



erhältlich, und zwar insbesondere über den als Zwischenverbindung entstehenden  $\beta$ -Iononenolester der Formel (6)



Diese neue Verbindung (6) ist aber nicht nur als Zwischenprodukt für die Synthese von  $\beta$ -Cyclohomocitral, sondern auch selbst als organoleptischer Modifikator wertvoll und in analoger Weise verwendbar, wie  $\beta$ -Cyclohomocitral oder/und in Mischung mit diesem und weiteren organoleptischen Modifikatoren.

Gegenstand des vorliegenden Patentbeschlusses ist daher die Verwendung von  $\beta$ -Iononenolester der oben genannten Formel (6) zum Verändern der organoleptischen Eigenschaften von Nahrungs-, Genuss- oder Gebrauchsartikeln einschliesslich von Parfumbereitungen, parfümierten Zubereitungen, Kaugummis und u. dgl. Waren, für die sich auch das  $\beta$ -Cyclohomocitral (1) als organoleptischer Modifikator eignet, und zwar allein oder zusammen mit anderen organoleptischen Modifikatoren der in den oben genannten US-PS angegebenen Art und vorzugsweise mit Adjuvantien bzw. Hilfsmitteln, wie sie als solche bekannt und ebenfalls in den genannten Patentschriften beschrieben sind.

Insbesondere kann  $\beta$ -Iononenolester (6) allein oder zusammen mit anderen Verbindungen, wie Damascol, Damascol-4 und/oder Damascenon und gegebenenfalls zusammen mit Adjuvantien, als organoleptischer Modifikator, d. h. zum Verändern, Modifizieren oder Verstärken von Geschmack und/oder Aroma von Verbrauchsartikeln, wie Lebensmitteln, Lebensmittelwürzen, Parfumbereitungen, parfümierten Artikeln, Tabake, Tabakwürzen, Kaugummis und Kaugummigeschmackstoffen verwendet werden.

Durch die erfindungsgemässe Verwendung können z. B. feste und flüssige Lebensmittel- und Aromatisierungszubereitungen mit fruchtigem, holzigem, rosenartigem und himbeerartigem Aromacharakter bzw. Parfumsamensetzungen mit süssen, fruchtigen, himbeer- und rosenartigen Duftnoten sowie Tabakwürzzubereitungen mit süssen, fruchtigen und iononartigen Noten erhalten werden.

Die erfindungsgemäss verwendete Verbindung (6) bzw. die damit erhältlichen Aromatisierungs- oder Würzmittel können allgemein für feste und flüssige zu aromatisierende bzw. zu würzende Produkte eingesetzt werden.

Gegenstand des Patentes ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Iononenolester der oben angegebenen Formel (6) mit den in Patentanspruch 2 angegebenen Merkmalen.

Überraschenderweise wird bei der Umsetzung von  $\beta$ -Ionon (4) mit Peralkansäure (5) nicht das zu erwartende  $\beta$ -Iononepoxid gebildet, jedenfalls dann, wenn in Abwesenheit von Dimethylformamid gearbeitet wird.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart eines Puffers, wie einem Alkalimetallsalz einer niederen Alkansäure oder einem Alkalimetallcarbonat mit einer niederen Alkansäure, wie Propionsäure, Essigsäure oder Ameisensäure, durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

1. Temperaturen zwischen 15 und 75°C; tiefere Temperaturen verlangsamen die Reaktion, die ausserdem nicht vollständig verläuft; höhere Temperaturen ergeben eine geringere Ausbeute an Verbindung (6) und wesentlich höhere Prozentanteile an Nebenprodukten. Die zweckmässigste Temperatur liegt bei etwa 25°C.

2. Ein geringer molarer Überschuss (10–15%) an Peralkan- bzw. Peressigsäure (5) ergibt eine etwas höhere Ausbeute; ein grosser Überschuss (etwa 200%) dagegen begünstigt die Bildung von Dihydroactinodiolid in Anteilen von etwa 30 bis 35%, wenn kein Puffer, beispielsweise Kaliumacetat, in der Reaktionsmischung vorhanden ist.

3. Kaliumcarbonat als Puffer anstelle von Kaliumacetat ergibt im wesentlichen die gleiche Ausbeute.

4. Andererseits wird die Ausbeute etwas geringer, wenn anstelle von Kaliumacetat Natriumacetat als Puffer zugegeben wird.

5. Wenn anstelle von Essigsäure als fakultative niedere Alkansäure in der Reaktionsmischung Ameisensäure verwendet wird, verringert sich die Ausbeute.

6. Bei dieser ersten Oxidationsreaktion mit Alkansäuren kann irgendein gegenüber Peralkansäuren inertes Lösungsmittel verwendet werden. So hat beispielsweise Cyclohexan oder Chloroform als Lösungsmittel keine merkliche Wirkung auf die Ausbeute.

7. Wenn kein Puffer verwendet wird, d.h. wenn die Reaktion unter stark sauren Bedingungen durchgeführt wird, bleibt die Reaktion meist unvollständig; die Ausbeute wird geringer und es wird eine grössere Menge an Nebenprodukten gebildet.

8. Bei Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel wird  $\beta$ -Iononepoxid in einer Menge von etwa 70 bis 75% gebildet; deshalb wird die Umsetzung vorzugsweise in Abwesenheit von Dimethylformamid durchgeführt.

Der erhaltene  $\beta$ -Iononenolester kann auch als Zwischenprodukt für die Herstellung von  $\beta$ -Cyclohomocitral nach dem im Patent Nr. 621 928 beschriebenen Verfahren verwendet werden.

Die verwendete Menge der Verbindung (6) oder ihrer Mischung mit anderen Modifikatoren, wie  $\beta$ -Cyclohomocitral oder Damascenon, kann in einem verhältnismässig weiten Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten organoleptischen Wirkungen entsprechend der Natur des modifizierten Produktes.

Die Zugabe des Modifikators muss in der Regel abgestimmt werden, was anhand von einfachen, an sich bekannten Testmethoden erfolgen kann.

Allgemein liegen die Zusatzmengen an Modifikator zu Lebensmitteln im Bereich von 0,5 Teilen/Mill. bis zu etwa 200 Teilen/Mill., bezogen auf das Gesamtgewicht. Höhere

Konzentrationen haben in den meisten Fällen bei Lebensmitteln keine verbessernde Wirkung auf die organoleptischen Eigenschaften.

Geeignete Konzentrate oder Würzzusammensetzungen für Lebensmittel enthalten etwa 0,1 bis 15 Gew.-% Modifikator. Im übrigen ist auf die Verwendungsmethoden und Hilfsmittel zu verweisen, die in den oben genannten Patenten beschrieben sind.

Die Verbindung (6) kann ferner allein oder in Mischung mit anderen Modifikatoren zu Rauchtobak, zum Filter oder zu der Blatt- oder Papierumhüllung von Raucherwaren zugegeben werden, wie dies für  $\beta$ -Cyclohomocitral in den oben genannten Patenten beschrieben ist. Es wurde gefunden, dass zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, wenn das Gewichtsverhältnis der Gesamtsumme von Verbindung (6) oder deren Mischung mit anderen Modifikatoren zwischen 250 Teilen/Mill. und 1500 Teilen/Mill. (0,025 bis 0,15%) der aktiven Bestandteile des Tabakmaterials beträgt.

Beispielsweise kann man gealterten, gebeizten oder geschnittenen Tabak mit einer 20%igen Ethylalkohollösung der Verbindung (6) in einer Menge behandeln, die ausreicht, um eine Tabakzusammensetzung zu erhalten, die 800 Teile Verbindung (6) pro Million Teile Tabak auf Trockenbasis enthält. Anschliessend kann der Alkohol durch Verdampfen entfernt und der Tabak nach üblichen Verfahren zu Zigaretten verarbeitet werden. Eine so hergestellte Zigarette hat ein angenehmes Aroma, das beim Rauchen in den Haupt- und Seitenströmen erkennbar ist. Dieses Aroma kann als süss, aromatisch und tabakartig bezeichnet werden und hat süsse, fruchtige Noten.

Die Verbindung (6) eignet sich besonders zur Herstellung von Rauchtobak, wie Zigaretten-, Zigarren- und Pfeifentobak, kann aber auch für andere Tabakprodukte aus gepresstem Tabakstaub oder Tabakabrieb verwendet werden. Ferner kann die Verbindung (6) als Würzstoff dem Filterspitzenmaterial, der Nahtpaste, dem Verpackungsmaterial u. dgl. Stoffen für die Verarbeitung von Raucherwaren zugegeben werden. Auch manche Tabakersatzstoffe natürlichen oder künstlichen Ursprungs (z.B. getrocknete Salatblätter) und andere als Rauchtobake können mit der Verbindung (6) verbessert werden.

Die Verbindung (6) kann weiterhin allein oder in Mischung mit anderen Modifikatoren zur Herstellung von Parfums und Parfumartikeln verwendet und mit üblichen Parfumkomponenten, beispielsweise Alkoholen, Aldehyden, Nitrilen, Estern, cyclischen Estern sowie natürlichen ätherischen Ölen gemischt werden.

Die wirksame Menge an Verbindung (6) in Parfumszusammensetzungen hängt von vielen Faktoren ab, insbesondere von vorhandenen anderen Bestandteilen, deren Menge und der gewünschten Wirkung. Es wurde gefunden, dass Parfümierungsmittel, die lediglich 0,01% oder weniger (z.B. 0,005%) Verbindung (6) enthalten, bereits ausreichen, um Seifen, kosmetischen und anderen Produkten einen süssen, blumigen und fruchtigen Duft mit  $\beta$ -Ionon-ähnlichen und tabakartigen Nuance zu verleihen. Die verwendete Menge an Verbindung (6) kann bis zu 70% der Duftkomponente betragen und hängt von den Kosten, der Natur des Endproduktes, der gewünschten Wirkung und dem gewünschten Duft ab.

Die Verbindung (6) kann auch als eine Geruchskomponente in Netzmitteln und Seifen, Raumsprays, desodorierenden Mitteln, Parfums, Kölnischwasser, Toilettewasser, Badepräparaten, wie Badeölen und -salzen, Haarpräparaten, wie Haarsprays, Brillantine, Pomaden und Shampoos, kosmetischen Präparaten, wie Crèmes, Deodorants, Handlotionen und Sonnenschutzmittel, Puder, wie Talkum, Bestäubungspuder, Gesichtspuder u. dgl. verwendet werden. Es

genügt 1% Verbindung (6), um einer Rosenduftzubereitung eine intensiv blumige Note zu verleihen. Im allgemeinen werden für Parfümierungsmittel nicht mehr als 3% Verbindung (6), bezogen auf das Endprodukt, benötigt.

In den folgenden Herstellungs- bzw. Verwendungsbeispielen sind Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders vermerkt.

#### Beispiel 1 (Herstellung)

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Einfülltrichter und Kühlbad ausgerüsteten Zweiliter-Reaktionskolben wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

- (1) Lösung aus 96 g  $\beta$ -Ionon in 300 cm<sup>3</sup> Chloroform,
- (2) 30 g Natriumacetat.

Fraktion	Vol.-Lösungsmittel (cm <sup>3</sup> )	Menge an eluiertem gelöstem Stoff (g)
1	750 Hexan	8,0
2	500 Hexan	31,7
3	300 Hexan	13,5
4	250 Hexan	7,0
5	250 Hexan	1,9
6	240 Hexan	1,6
7	600 25% Diethyläther und 75% Hexan	15,6
8	600 Diethyläther	15,3

Die Fraktionen 1 bis 4 bestanden im wesentlichen aus Beta-Iononenolester.

Die Spektraldaten einer gereinigten Probe dieses Materials (erhalten durch präparative Gaschromatographie und Massenspektrographie sowie IR- und NMR-Spektrum) bestätigen die oben angegebene Formel (6).

#### Beispiele 2 bis 10 (Herstellung)

Bei den folgenden Beispielen wurden die gleichen Verfah-

Dann wurden 95 g einer 40%igen Peressigsäure in 1 Std. unter Kühlung bei 10°C langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei 10°C gerührt und die Lösung dann langsam auf Zimmertemperatur erwärmt.

- 5 Anschliessend wurde die Reaktionsmischung in 1 Liter Wasser gegossen und die erhaltenen organischen und wässrigen Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert und die erhaltenen organischen Phasen vereinigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels von der
- 10 organischen Phase wurden 99,5 g eines Öls erhalten, das auf 1000 g Aluminium chromatographiert, mit 5% Wasser deaktiviert und wie folgt eluiert wurde:

- 30 rensschritte wie in Beispiel 1 angewandt. Diese Beispiele zeigen die Resultate der Veränderung der Parameter der Oxydationsreaktion von Beta-Ionon mit Peressigsäure, beispielsweise hinsichtlich des Puffers, des Lösungsmittels, der Temperatur, Gegenwart organischer Base und Verhältnis von or-
- 35 ganischer Alkansäure zu Peressigsäure. Die Prozentangaben wurden durch Gaschromatographie-Analyse des Reaktionsgemisches nach 30 Minuten erhalten und stellen nicht die Ausbeuten an isoliertem Material dar.

Beispiel Nr.	% Enolester	% Ausgangsmaterial	% Nebenprodukte	Reaktionsteilnehmer und Reaktionsbedingungen
2	47	24	29	Essigsäure (150 cm <sup>3</sup> ) Natriumacetat (20 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (30 g), Temperatur: 25°C.
3	12	52	36	Essigsäure (150 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (30 g), Temperatur: 25°C.
4	40	29	31	Cyclohexan (150 cm <sup>3</sup> ) Natriumacetat (20 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (30 g), Temperatur: 25°C.
5	52	26	22	Essigsäure (150 cm <sup>3</sup> ) Kaliumacetat (35 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (30 g), Temperatur: 25°C.
6	31	30	39	Ameisensäure (150 cm <sup>3</sup> ) Kaliumacetat (50 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (30 g), Temperatur: 25°C.

Beispiel Nr.	% Enolester	% Ausgangsmaterial	% Nebenprodukte	Reaktionsteilnehmer und Reaktionsbedingungen
7	49	6	45	Essigsäure (150 cm <sup>3</sup> ) Kaliumacetat (35 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (33 g), Temperatur: 25°C.
8	36	21	43	Essigsäure (150 cm <sup>3</sup> ) Kaliumacetat (35 g) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (33 g), Temperatur: 50°C.
9 (Vergleich)	0	9	91 Beta-Ionon- epoxid	Dimethylformamid (150 cm <sup>3</sup> ) Beta-Ionon (30 g) 40%ige Peressigsäure (33 g), Temperatur: 4 Tage bei 18°C.
10	55	17	28	Essigsäure (450 cm <sup>3</sup> ) Kaliumacetat (105 g) Beta-Ionon (96 g) 40%ige Peressigsäure (105 g), Temperatur: 25°C.

#### Beispiel 11 (Herstellung)

Perameisensäure wurde wie folgt hergestellt:

Es wurden 20 g 50%iges Wasserstoffperoxid und 80 ml Ameisensäure miteinander gemischt und dieses Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden bei Zimmertemperatur stengelassen.

Zu einer Mischung aus 50 g Kaliumacetat, 70 ml Essigsäure und 30 g Beta-Ionon wurde die vorher hergestellte Perameisensäure tropfenweise während 30 Minuten zugegeben. Es wurde dabei gerührt und die Temperatur durch Aussenkühlung auf 25°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch weitere 90 Minuten bei 25°C gerührt und dann in 800 ml Wasser gegossen. Dieses Produkt wurde mit zwei 200 ml Portionen Diäthyläther extrahiert, die zusammengegebenen Extrakte mit zwei 150 ml Portionen gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und dann getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 32,5 g eines öligen Rohproduktes.

Die Gaschromatographie-Analyse ergab 41% Verbindung (6), 4%  $\beta$ -Cyclohomocitral und 32%  $\beta$ -Ionon.

#### Beispiel 12 (Verwendung)

Es wurde folgende Grundmischung für einen Himbeerwürzstoff hergestellt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Vanillin	2,0
Maltol	5,0
Parahydroxybenzylacetone	5,0
$\alpha$ -Ionon (10% in Propylenglycol)	2,0
Ethylbutyrat	6,0
Ethylacetat	16,0
Dimethylsulfid	1,0
Isobutylacetat	13,0
Essigsäure	10,0
Acetaldehyd	10,0
Propylenglycol	930,0

Die Verbindung (6) wurde zur Hälfte der oben genannten Grundmischung in einem Anteil von 2% zugegeben. Dieses Gemisch wurde mit der Grundmischung ohne Verbindung (6), jeweils in einer Dosierung von 0,01% (100 Teile/Mill.) in Wasser, durch eine Prüfergruppe getestet.

Es wurde gefunden, dass das die Verbindung (6) enthaltende Gemisch weitaus süssere Aromenoten und besseres Himbeeraroma hatte als die Zubereitung ohne diesen Würzstoff. Es war die einhellige Meinung der Prüfergruppe, dass die Verbindung (6) das Aroma, den Geschmack und den Duft, kurz die Würze, abrundet und zu einem sehr natürlichen, frischen Aroma und Geschmack beiträgt, wie es in vollreifen Himbeeren zu finden ist.

#### Beispiel 13 (Verwendung)

##### Teil I

##### (A) Puderduftstoff

20 g Zusammensetzung von Beispiel 12, mit Zusatz der Verbindung (6) wurden in einer Lösung aus 300 g Akazienharzstoff und 700 g Wasser emulgiert. Diese Emulsion wurde sprühgetrocknet (mit einem Bowen Lab Model Trockner; Luftstrom mit einer Einlasstemperatur von 260°C und einer Auslasstemperatur von 93°C und 50 000 U./min).

##### (B) Pastenmischung

Dann wurde folgende Mischung hergestellt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Flüssige Zusammensetzung gemäss Beispiel 12	48,4
Kieselsäure («Cab-O-Sil» der Firma Cabot Corp.)	3,2

Die Kieselsäure wurde in der flüssigen Zusammensetzung unter kräftigem Rühren dispergiert. In die dabei erhaltene viskose Flüssigkeit wurden 48,4 Gewichtsteile des in Teil (A) dieses Beispiels hergestellten Pulvers bei 25°C während 30 Minuten eingerührt. Das Ergebnis war eine thixotrope, gleichmässig einen Duftstoff abgebende Paste.

##### Teil II

##### Kaugummi

100 Gewichtsteile Kaugummimasse («Chicle») wurden mit 4 Gewichtsteilen einer der Mittel gemäss Teil I dieses Beispiels gemischt und dann 300 Teile Zucker und 100 Teile Getreidesirup zugegeben und das Ganze innig gemischt. Das Kaugummigemisch wurde in Streifen geschnitten. Es hatte einen angenehmen, lang anhaltenden Himbeergeschmack.

### Teil III Zahnpaste

Es wurden folgende gesonderte Gruppen von Gemischen hergestellt:

#### Gruppe «A»

30.200	Glycerin
15.325	destilliertes Wasser
0.100	Natriumbenzoat
0.125	Saccharin Natrium
0.400	Stannofluorid

#### Gruppe «B»

12.500	Calciumcarbonat
37.200	Dicalciumphosphat (Dihydrat)

#### Gruppe «C»

2.000	Natrium n-Lauroyl-Sarcosinat (Schäummittel)
-------	--

#### Gruppe «D»

1.200	Eine der Würzzusammensetzungen aus Teil I
-------	--

100.000 (gesamt)

#### Verfahren:

1. Die Bestandteile aus Gruppe «A» wurden in einem mit Dampfmantel versehenen Gefäß gerührt und auf 71 °C erwärmt;

2. Es wurde weitere 3 bis 5 Minuten gerührt, bis eine homogene Paste entstand;

3. Die Pulver aus Gruppe «B» wurden zu dem Gel zugegeben und das Ganze zu einer homogenen Masse verrührt;

4. Unter Rühren wurden die Würzzusammensetzungen aus Gruppe «D» und schliesslich das Natrium n-Lauroyl-Sarcosinat («C») zugegeben;

5. Der erhaltene Brei wurde dann 1 Stunde gemischt. Die fertige Paste wurde homogenisiert und zum Schluss in eine Tube gefüllt.

Die so erhaltene Zahnpaste hatte bei normalem Gebrauch einen angenehmen Himbeergeschmack mit konstanter starker Intensität.

#### Beispiel 14 (Herstellung)

##### Tabak-Zusammensetzung

Eine Tabakmischung wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Bright	40,1
Burley	24,9
Maryland	1,1
Turkish	11,6
Sten (feuergetrocknet)	14,2
Glycerin	2,8
Wasser	5,3

Aus diesem Tabak wurden Zigaretten hergestellt. Die Würzzusammensetzung hierfür bestand aus:

Bestandteile	Gewichtsteile
Äthylbutyrat	0,05
Äthylvalerat	0,05
Maltol	2,00
Kakao-Extrakt	26,00
Kaffee-Extrakt	10,00
Äthylalkohol	20,00
Wasser	41,90

Diese Würzzusammensetzung wurde in einer Menge von 0,1% zu allen aus der obigen Tabakmischung hergestellten Zigaretten gegeben. Die Hälfte der Zigaretten wurde dann mit 500 oder 1000 Teilen/Mill. Verbindung (6) behandelt.

5 Diese Zigaretten und die ohne Verbindung (6) wurden paarweise verglichen: Es wurde gefunden, dass die Versuchszigaretten mehr Fülle hatten und beim Rauchen süsser, reicher, tabakähnlicher und weniger streng waren und süsse, blumige und fruchtige Noten aufwiesen.

10 Der Tabak der Versuchszigaretten hatte vor dem Rauchen eine süsse, blumige und fruchtige Note. Alle Zigaretten waren mit einem 20 mm Celluloseacetat-Filter bestückt.

#### Beispiel 15

##### 15 Rosenduft

Bestandteile	Gewichtsteile
Rhodinol	270,0
20 Nerol	90,0
Linalool	30,0
Terpineol	30,0
Phenyläthylalkohol	12,0
Terpinenol	5,0
25 Linalylacetat	1,5
Citronellylacetat	15,0
Geranylacetat	10,0
Eugenol	30,0
Citral	15,0
30 Phenyläthylacetat	20,0
Rosenoxid	8,0
Guaicol	30,0
Citronellyl	93,0
Nerylacetat	3,0
35 Nelkenknospenöl	1,0
Cadinen	2,0
Guaien	1,0
Franz. Harzterpentin	12,0
Alpha-Pinen	1,0
40 gereinigtes Myrcen	5,0
Limonen	2,0
p-Cymen	1,0
	687,5

45 Durch Zusatz von 0,5% der Verbindung (6) zu der obigen Mischung wird eine Zubereitung mit einer viel lebhafteren Rosenkopfnote erhalten als die Ausgangsmischung.

Auch bei Zusatz von nur 0,01% an Verbindung (6) wird 50 noch organoleptischer Modifikatoreffekt der Verbindung (6) festgestellt.

Das in diesem Beispiel hergestellte Rosenduftmittel kann allgemein in Anteilen von 0,01 bis 10% in parfümierten Mitteln, wie Seifen oder Waschpulver, verwendet werden. Man 55 kann es aber für besondere Effekte auch in Konzentrationen über 50% verwenden.

#### Beispiel 16 (Herstellung)

100 g Seifenschnitzel wurden mit 1 g der Zubereitung 60 von Beispiel 15 homogen gemischt und untersucht. Die erhaltene parfümierte Seife hatte einen ausgezeichneten Rosenduft mit hervorragenden süssen, blumigen und fruchtigen Noten.

#### Beispiel 17 (Herstellung)

65 100 g Waschmittelpulver wurden mit 0,15 g Zubereitung von Beispiel 15 homogen gemischt. Das erhaltene Waschpulver hatte einen ausgezeichneten Rosenduft mit hervorragenden süssen, blumigen und fruchtigen Noten.

## Beispiel 18 (Herstellung)

100 g Talkumpuder wurden mit 0,25 g der Verbindung (6) homogen gemischt. Das erhaltene Puder hatte einen ausgezeichneten Duft mit hervorragenden süßen, blumigen und fruchtigen Noten.

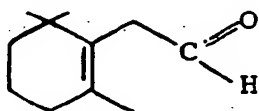
## Beispiel 19 (Herstellung)

Mengen an konzentriertem flüssigem Reinigungsmittel wurden mit Verbindung (6) homogen gemischt, wobei die Zusatzmenge an Verbindung (6) 0,10%, 0,15% und 0,20%

betrug. Die Mischungen hatten einen süßen blumig-fruchtigen Duft, wobei grössere Konzentrationen die Intensität erhöhten.

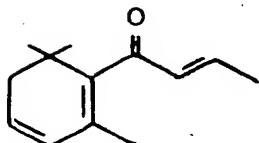
## Beispiel 20 (Herstellung)

- 5 Die Verbindung (6) wurde zu Kölnischwasser in Konzentrationen von 2,5% in 85%igem wässrigem Ethylalkohol und zu einem Taschentuchparfum in einer Konzentration von 20% in 95%igem wässrigem Ethylalkohol gegeben, was in beiden Fällen einen deutlichen und markanten süßen, blumigen und fruchtigen Duft ergab.
- 10

Formelblatt

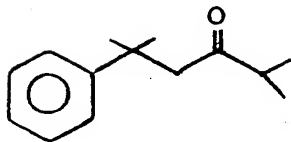
(1)

2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl-acetaldehyd  
( $\beta$ -Cyclohomocitral)



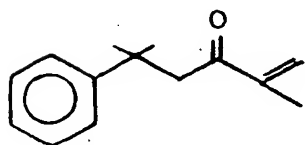
(2)

2,6,6-Trimethyl-1-crotonyl-1,3-cyclohexadien  
(Damasceonon)



(3a)

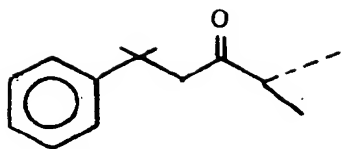
2,5-Dimethyl-5-phenylhexan-3-one  
(4-Damascol)



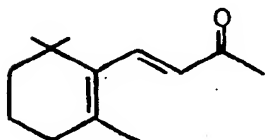
(3b)

2,5-Dimethyl-5-phenylhexen-1-on-3  
(Damascol)

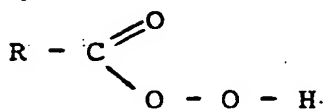
BEST AVAILABLE COPY

Formelblatt (Forts.)

(3)

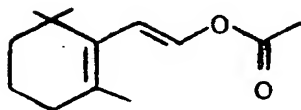
Phenyl-C<sub>6</sub>-keton

(4)

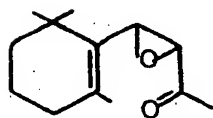
 $\beta$ -Ionon

(5)

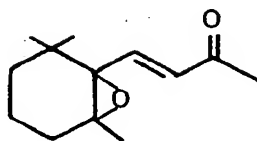
Peralkansäure

(R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

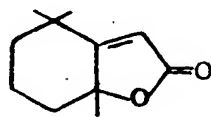
(6)

 $\beta$ -Cyclohomocitral-enol-  
acetat( $\beta$ -Ionon-enolester)

(11)

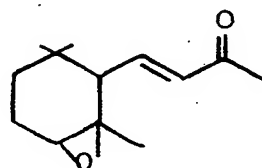


(12)

 $\beta$ -Iononepoxide

(13)

Dihydroactino-diolid



(14)

 $\alpha$ -Iononepoxid